
(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 53029291 A
(43) Date of publication of application: 18.03.1978

(51) Int. Cl **C08J 5/22**
 // C08F259/08, C25B 1/46, C25B 13/08

(21) Application number: 51103599 (22) Date of filing: 01.09.1976	(71) Applicant: TOYO SODA MFG CO LTD (72) Inventor: TAKAHASHI KENJI KIYOTA TORU ASAUMI SHUNICHI SHIMIZU AKIHIKO
--	--

**(54) CATION EXCHANGE MEMBRANE AND
PRODUCTION OF THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a durable membrane with OH⁻

permeation inhibiting property and low membrane resistance by impregnating a perfluorocarbon polymer membrane having sulfonic acid group with sultone ring-forming diolefin monomers and polymerizing the monomers.

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

⑯日本国特許庁
公開特許公報

⑮特許出願公開
昭53-29291

⑯Int. Cl ² , 識別記号	⑯日本分類	厅内整理番号
C 08 J 5/22 //	13(9) F 131	7003-4A
C 08 F 259/08	26(3) E 122	6779-45
C 25 B 1/46	13(7) D 14	7268-4A
C 25 B 13/08	15 F 212.121	7268-4A

⑯公開 昭和53年(1978)3月18日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯陽イオン交換膜および該膜の製法

新南陽市大字富田4560番地

⑯発明者 浅海俊一	新南陽市大字富田4560番地
同 清水明彦	新南陽市大字富田4560番地
⑯出願人 東洋曹達工業株式会社	新南陽市大字富田4560番地
新南陽市大字富田4560番地	
清田徹	

⑯特願 昭51-103599

⑯出願 昭51(1976)9月1日

⑯発明者 高橋堅二

新南陽市大字富田4560番地

同 清田徹

明細書

1.発明の名称

陽イオン交換膜および該膜の製法

2.特許請求の範囲

(1) スルホン酸基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜と該重合体膜に存在するサルトン環を含む重合体より構成されてなる陽イオン交換膜。

(2) スルホン酸基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜が一般式、



(式中、XはOH、フッ素またはOZで、Zは第4級アノニウムラジカル、Rfは1ないし10個の炭素原子を有するバーフルオロアルキル基、fはフッ素またはトリフルオロメチル基、nは1ないし3の整数である)で表わされるバーフルオロカーボンスルホニルフロライドとフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどの含フッ素単量体との共重合体より得られる膜である。

特許請求の範囲第(1)項記載の陽イオン交換膜。

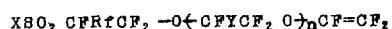
(3) サルトン環を含む重合体が、サルトン環を形成しうるジオレフィン単量体の単独重合体または架橋剤および/またはその他の単量体との共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の陽イオン交換膜。

(4) 架橋剤がジビニルベンゼン、ブタジエン等のジオレフィン系単量体および/または一般式 $CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-O-$ (ただし、nは1ないし3の整数である)で表わされるようなフッ素系ジオレフィンである特許請求の範囲第(3)項記載の陽イオン交換膜。

(5) スルホン酸基および/または加水分解によってスルホン酸基になりうる基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜にサルトン環を形成しうるジオレフィン単量体を必要に

応じて架橋剤および／またはその他の単量体とともに含浸せしめたのち重合することおよび上記において加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜を用いる場合は、さらにスルホン酸基になりうる基をスルホン酸基に変換することからなることを特徴とするスルホン酸基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜と該重合体膜に存在するサルトン塩を含む重合体より構成されてなる陽イオン交換膜の製法。

(6) スルホン酸基および／または加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜が一般式



(式中 X は OH, フッ素または OZ で、 Z は第 4 級アンモニウムラジカル, Rt はフッ素または 1 ないし 10 個の炭素原子を有するバーフルオロアルキル基, Y はフッ素またはトリフルオロメチル基, n は 1 ないし 3 の整数で

ね備えた膜抵抗の小さな陽イオン交換膜およびその製造法に関し、特にアルカリ金属ハロゲン化物の電解用隔膜として好適な陽イオン交換膜およびその製造法に関するものである。

陽イオン交換膜は、その陽イオン選択性を利用して種々の工業的応用がなされている。例えば、電気透析用隔膜として陰イオン交換膜あるいは中性隔膜と組み合せて用いることによつて食塩製造のための海水濃縮、淡水製造のためのかん水や海水の脱塩、メツキ焼液からの有用金属塩の回収、下水の高次処理、有機酸の濃縮回収、糖類の精製などに用いられ、電極反応用隔膜としては燃料電池用、アクリロニトリルからアシボニトリルへの二量化など多くの用途に利用されている。陽イオン交換膜のこれらへの応用にあたつては、種々の特性を具備することが要求されるが、それらのうちもつとも重要視されるものは、特殊な場合を除けば陽イオン選択性と耐久性である。

イオン交換膜の出現以来、イオン選択性および耐久性の向上には多くの努力が払われ、その

ある)で表わされるバーフルオロカーボンスルホニルフルオライドとフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどの含フッ素単量体との共重合体より得られる膜である特許請求の範囲第(5)項記載の陽イオン交換膜の製法。

(7) 架橋剤がジビニルベンゼン、ブタジエン等のジオレフィン系単量体および／または一般式 $CF_2=CF-O-(CF_2-CF_2-O)_n-CF=CF_2$ (ただし、n は 1 ないし 3 の整数である)で表わされるようなフッ素系ジオレフィンである特許請求の範囲第(5)項記載の陽イオン交換膜の製法。

(8) 車合が熱重合またはラジカル開始剤重合でなされる特許請求の範囲第(5)項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた陽イオン選択性を有し、かつ、耐薬品性、耐熱性ならびに機械的強度をか

結果、陽イオン交換膜についてはスルホン酸基を有するステレン-ジビニルベンゼン系重合体を原型とした膜が開発され、多くの場合に満足すべき選択性と耐久性を備えたものが供給されている。

しかし、イオン交換膜の使用される条件は、排水、排液処理あるいは食塩電解への応用などにみられるように、ますます苛酷になる傾向にあり、膜の耐久性の一層の向上が要求されている。

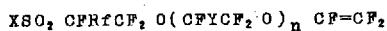
また、選択性についても、従来の陽イオン交換膜では十分優れたものではなく、多くの陰イオン透過については、良好な阻止性を示すが、水酸イオンを含む電解質水溶液では陽イオン輸率は著しく低下する。これは、水溶液中では水酸イオンの易動度が他の陰イオンに比べて著しく大きく、水酸イオンの膜透過性を十分に阻止し得ないことによるものであるが、このことは、水酸イオンを含む条件下で陽イオン交換膜を使用する場合、例えば、食塩電解用隔膜として用いる場合には、電流効率の低下をもたらすので、重大な問題である。

本発明者らは、耐久性、陽イオン選択透過性に関する要求を満足させ、かつまた、膜抵抗の小さな陽イオン交換膜の開発について鋭意研究を行いスルホン酸基を結合しているバーフルオロカーボン重合体にサルトン塩を導入することによつて、小さな膜抵抗、すぐれた陽イオン選択透過性を有し、かつ耐久性、機械的強度のすぐれた陽イオン交換膜を発明するに至つたものである。

すなわち、本発明はスルホン酸基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜と該重合体膜内に存在するサルトン塩を含む重合体より構成されてなる陽イオン交換膜およびスルホン酸基および/またはスルホン酸基になり得る基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜にサルトン塩を形成しうるジオレフイン単量体を必要に応じて架橋剤やその他の単量体とともに含浸せしめたのち重合すること、スルホン酸基になりうる基を結合しているバーフルオロカーボン重合体膜を用いる場合は、さらに加水分解によつてスルホン酸基になりうる基をスルホン酸基に変換することからな

得ることができる。

スルホン酸基を含むこのようなバーフルオロカーボン重合体膜としては、種々の構造のものが使用可能であるが、例えば、一般式



(式中 X は OH、フッ素または OZ で、 Z は第 4 級アシモニウムラジカル、 Rf はフッ素または 1 ないし 10 個の炭素原子を有するバーフルオロアルキル基、 Y はフッ素またはトリフルオロメチル基、 n は 1 ないし 3 の整数である) とフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどの含フッ素単量体との共重合体膜を挙げることができ、この加水分解した型のバーフルオロスルホン酸型陽イオン交換膜は、直鎖状のポリマー構造をもつため、種々の単量体や溶媒中で比較的よく膨潤するので、本発明の膜製造にとくに好適である。

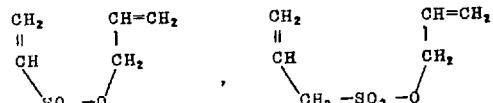
ることを特徴とする膜抵抗が小さく、耐久性が優れ、かつ水酸イオンに対して良好な透過阻止性を示す陽イオン交換膜およびその製法に関するものである。

本発明で得られた陽イオン交換膜は、従来の陽イオン交換膜の応用される分野には膜がそれらの条件下で不都合な反応を生じたりすることがなければ、何ら支障なく用いることができるが、本発明の陽イオン交換膜の最大の特徴は、その優れた OH イオン透過阻止性と耐久性、そして小さな膜抵抗にあり、このような特徴は、ハロゲン化アルカリの電解における隔膜、例えは食塩電解用隔膜として使用されるときに最も効果をあらわす。

本発明の陽イオン交換膜の母体膜となるスルホン酸基を含むバーフルオロカーボン重合体は、スルホン酸基あるいは加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているバーフルオロカーボン単量体を単独あるいは共重合可能な他の単量体とともにラジカル重合したものを作状に成形し、あるいはさらに、加水分解することによつて

このバーフルオロカーボン重合体膜は、必要によりテフロン繊維などで補強されたものであつてもよい。

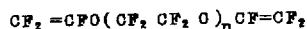
サルトン塩の導入は、サルトン塩を形成しうるジオレフイン単量体をバーフルオロカーボン重合体膜に含浸せしめたのち重合すればよい。サルトン塩を形成しうるジオレフイン単量体としては、例えば、



をあげることができる。

上記のような単量体のみを含浸して重合しただけでは重合体が系外に溶け出す可能性のある場合には、架橋剤を添加すればよい。

架橋剤としては、ジビニルベンゼンあるいはブタジエン等のジオレフイン系単量体の他に、



(ただし、 n は 1 ないし 3 の整数である) の如き

フッ素系ジオレフィンなどを用いることができる。

サルトン膜を形成しうる上記のような単量体と架橋剤との溶液を作成し、ラジカル開始剤として例えは、過酸化ベンゾイルを添加したのち、前記バーフルオロカーボン重合体膜を浸漬する。浸漬する温度は-10℃ないし100℃の範囲であるが、好ましくは-20℃ないし60℃の範囲である。浸漬時間は5分ないし50時間である。このようにしてバーフルオロカーボン重合体膜中に含浸させた単量体を次いで重合するのであるが、その場合の温度は60℃ないし200℃の範囲である。好ましくは80℃ないし150℃の範囲である。

これらの単量体の該バーフルオロカーボン重合体膜への含浸にあたつては、必要に応じて適当な溶媒を用いてよい。

溶媒としては、メタノール、エタノールのようなアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルのような脂肪族エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのような環状エーテル類を

体膜を作成した。この膜の交換容量は0.91meq/g乾燥樹脂であつた。この膜の膜抵抗は20Ωcm²、陽イオン輸率は82%であつた。

アリルビニルスルホネート2.5重量部、ジビニルベンゼン1重量部、ジエチルエーテル7.4重量部からなる均一な溶液に上記のバーフルオロカーボン重合体膜を25℃で5時間浸漬したのち膜を取り出し、表面をきれいにふきとり、ガラス板にはさみ、90℃、2.5時間加熱重合させた。このようにして得られた陽イオン交換膜の膜抵抗は2.5Ωcm²、陽イオン輸率は93%であつた。

実施例2

実施例1で使用したバーフルオロカーボン重合体膜をアリルアリルスルホネート3.0重量部、ジビニルベンゼン2重量部、ジエチルエーテル6.8重量部からなる均一な溶液に25℃で6時間浸漬した。

その後、実施例1と同様の処理をほどこすことによつて陽イオン交換膜を得た。この膜の膜抵抗は

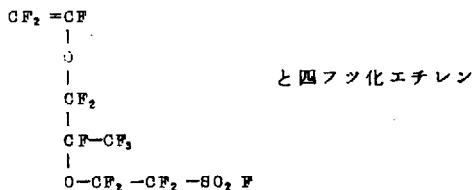
どが用いられる。含浸させた単量体を重合する方法として上記のラジカル開始剤を用いる重合の他に熱重合でも行うこともできる。

以下、実施例でもつて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、膜の輸率は、0.5N NaOHと25N NaOHの間で発生する膜電位をネルンストの式に適用して求めた。

膜抵抗は、20% NaOH中で25℃で10000/Sの交流ブリッジ法で測定した。

実施例1



を常法に従つて共重合し、成型し、加水分解してスルホン酸基を有するバーフルオロカーボン重合

2.9Ωcm²、陽イオン輸率は95%であつた。

実施例3

アリルビニルスルホネート2.5重量部、1-エトロブタジエン1重量部、ジエチルエーテル7.4重量部からなる均一な溶液に過酸化ベンゾイル0.03%を添加した。この溶液に実施例1で使用したバーフルオロカーボン重合体膜を25℃で6時間浸漬した後、膜を取り出し表面をふきとり、ガラス板にはさみ80℃で20時間重合した。得られた陽イオン交換膜の膜抵抗は2.8Ωcm²、陽イオン輸率は95%であつた。

実施例4

陽イオン交換膜(Du Pont社製商品名Nafion 315)をアリルビニルスルホネート2.5重量部、ジビニルベンゼン1重量部、ジエチルエーテル7.4重量部からなる均一な溶液に25℃で5時間浸漬したのち、実施例1と同様の処理をほどこすことによつて陽イオン交換膜を得た。得ら

れた陽イオン交換膜の膜抵抗は $4.6 \Omega\text{cm}^2$ 、陽イ
オン輸率は9.7%であつた。

Nafion® 315 の膜抵抗は $5.6 \Omega\text{cm}^2$ 、陽イオン輸
率は9.0%であつた。

実施例5

アリルアリルスルホネート3.0重量部、ジビニ
ルベンゼン2重量部、ジエチルエーテル6.8重量
部からなる均一な浴液に過酸化ベンゾイル0.03
gを添加した。この浴液に実施例4で使用した膜
を25℃で6時間浸漬した後、実施例3と同様の
処理をほどこすことにより陽イオン交換膜を得た。
この膜の膜抵抗は $5.0 \Omega\text{cm}^2$ 、陽イオン輸率は9.6
%であつた。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社